






Methyl esters of 2,2-dimethyl cyclopropane-1,3-dicarboxylic acid, their preparation and intermediales obtained.

Patent number: EP0050074
Publication date: 1982-04-21
Inventor: KRIEF ALAIN
Applicant: ROUSSEL UCLAF (FR)
Classification:
- international: C07C69/74; C07C67/333; A01N53/00
- european: A01N53/00
Application number: EP19810401520 19811002
Priority number(s): FR19800021690 19801010

Also published as:

 US 4408066 (A1)
 J P57126445 (A)
 J P3041053 (A)
 F R2491920 (A1)
 E P0050074 (A3)

m ore >>

Cited documents:

 B E862461

Abstract not available for EP0050074

Abstract of corresponding document: **US4408066**

Novel methyl esters of cis or trans configuration in their optically active form of the formual I which are useful as intermediates for the preparation of pesticidal compounds and a process for their preparation and intermediates.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 81401520.2

51 Int. Cl.³: C 07 C 69/74

C 07 C 67/333, A 01 N 53/00

22 Date de dépôt: 02.10.81

30 Priorité: 10.10.80 FR 8021690

43 Date de publication de la demande:
21.04.82 Bulletin 82/16

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

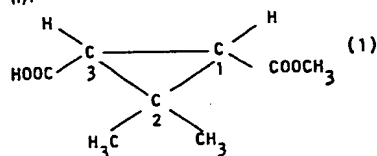
71 Demandeur: ROUSSEL-UCLAF
35, boulevard des Invalides
F-75007 Paris(FR)

72 Inventeur: Krief, Alain
16, rue Tienne aux Clochers
B-5150 Wepion(BE)

74 Mandataire: Douetteau, Pierre et al,
ROUSSEL-UCLAF 111, route de Noisy Boite postale no.
9
F-93230 Romainville(FR)

54 Nouveaux esters méthyliques dérivés de l'acide 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique, leur préparation et les intermédiaires nouveaux obtenus.

57 L'invention a pour objet les composés répondant à la formule (I):



de configuration cis ou trans, sous leurs formes optiquement actives, ainsi que leur préparation par dédoublement du mono ester méthylique de l'acide (1RS,3SR) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique à l'aide de la (d) ou (1) α-méthyl benzylamine et isomérisation éventuelle par action d'une base forte.

L'invention a également pour objet les nouveaux intermédiaires obtenus.

Les composés (I) sont des intermédiaires dans la synthèse d'esters chrysanthémiques.

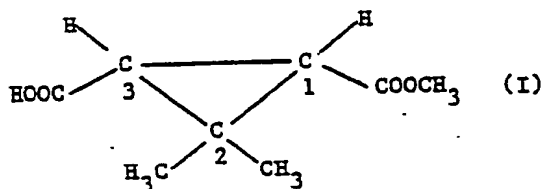
EP 0 050 074 A2

1

Nouveaux esters méthyliques dérivés de l'acide 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique, leur préparation et les intermédiaires nouveaux obtenus.

La présente invention concerne de nouveaux esters méthyliques dérivés de l'acide 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique ainsi que leur procédé de préparation et les intermédiaires nouveaux obtenus.

5 L'invention a ainsi pour objet les composés répondant à la formule I :



10 de configuration cis ou trans, sous leurs formes optiquement actives.

L'invention a donc plus particulièrement pour objet les mono esters méthyliques des acides (1R,3S) et (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane-1,3-dicarboxyliques, ainsi que les mono esters 15 méthyliques des acides (1R,3R) et (1S,3S) trans 2,2-diméthyl cyclopropane-1,3-dicarboxyliques.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule I, telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on salifie le mono ester méthylique de 20 l'acide (1RS,3SR) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique par la (d) ou la (l) α -méthyl benzyl amine, isole le sel cris-

tallisé formé, le solubilise dans l'eau, traite par une base minérale puis par un acide et isole, selon que l'on a utilisé la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, respectivement, le mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis ou de l'acide (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique, puis, le cas échéant, l'isomérise par action d'une base forte, pour obtenir respectivement le mono ester méthylique de l'acide (1S,3S) trans ou de l'acide (1R,3R) trans 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique.

L'invention a donc notamment pour objet un procédé de préparation des composés de formule I, tels que définis ci-dessus, de configuration cis, caractérisé en ce que l'on salifie le mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique par la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, isole le sel cristallisé formé, le solubilise dans l'eau, traite par une base minérale puis par un acide et isole, selon que l'on a utilisé la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, respectivement, le mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis ou de l'acide (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique, ainsi qu'un procédé de préparation des composés de formule I, tels que définis ci-dessus, de configuration trans, caractérisé en ce que l'on salifie le mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique par la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, isole le sel cristallisé formé, le solubilise dans l'eau, traite par une base minérale puis par un acide et isole, selon que l'on a utilisé la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, respectivement, le mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis ou de l'acide (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique que l'on isomérise par action d'une base forte, pour obtenir respectivement le mono ester méthylique de l'acide (1S,3S) trans ou de l'acide (1R,3R) trans 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique.

Dans un mode d'exécution préféré du procédé de l'invention,

- la salification est effectuée au sein de l'acétone;
- la cristallisation du sel dans l'acétone est effectuée en deux étapes successives;
- la base minérale est le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, la soude diluée ou la potasse diluée;
- l'acide utilisé après le traitement par une base minérale peut être un acide minéral dilué, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilué;
- la base forte est un alcoolate alcalin, tel que le méthylate ou l'éthylate

de sodium ou le t-terbutylate de potassium ou un hydruure alcalin et l'on opère au sein d'un alcool ou d'un éther.

L'invention a enfin pour objet, à titre de produits intermédiaires nouveaux, nécessaires dans l'exécution du procédé ci-dessus, les sels de d et l α -méthyl benzylamine des mono esters méthyliques des acides (1R,3S) cis et (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxyliques.

Le dédoublement d'esters d'acides cis cyclopropane 1,3-dicarboxyliques n'a jamais été réalisé à ce jour. L'intérêt du procédé réside dans le fait que le dédoublement qui n'est pas possible dans le cas du diacide lui-même devient possible dans le cas d'un mono ester à cause de l'existence d'énantiomères due à la dissymétrie de la molécule.

De même, le passage d'un dérivé cyclopropane dicarboxylique cis au dérivé trans correspondant n'a jamais été décrit à ce jour. Le procédé de l'invention montre que, de manière inattendue, il est possible d'isomériser un composé de formule I de configuration (1R,3S) ou (1S,3R) cis en un composé analogue (1S,3S) ou (1R,3R) trans par traitement à l'aide d'une base forte sans qu'une saponification de l'ester ou une racémisation au moins notable n'intervienne. Le schéma figurant ci-joint explicite l'ensemble des transformations réalisées.

Les composés de formule I sont des composés intermédiaires, par exemple dans la synthèse des dérivés chrysanthémiques correspondants. Il est en effet possible, à partir des composés I, par une suite de réactions comprenant une réduction de la fonction acide, puis une oxydation de l'alcool obtenu en aldéhyde et enfin une réaction de Wittig à l'aide d'un halogénure de triphényl isopropyl phosphonium, d'obtenir l'ester chrysanthémique méthylique dont la configuration est celle du composé I utilisé.

Un exemple de préparation du (1R,3S) cis chrysanthémate de méthyle au départ du mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique est donné ci-après dans la partie expérimentale.

Une suite de réactions de ce type s'appliquant à des composés racémiques à déjà été décrite par la société demanderesse dans le brevet belge n° 862 461.

Il est bien connu que les esters chrysanthémiques ainsi obtenus sont eux-mêmes des intermédiaires dans la synthèse d'autres esters connus possédant des propriétés pesticides notam-

ment insecticides.

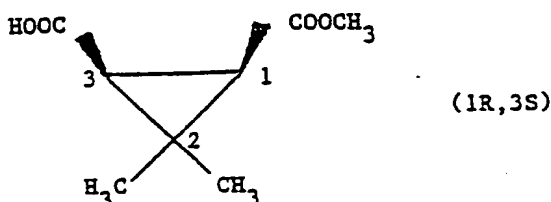
Le mono ester méthylique de l'acide (1RS,3SR) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique est décrit par exemple dans Am. Soc. 76, 5257 (1954).

5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1 : Dédoubllement du mono ester méthylique de l'acide (1RS, 3SR) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique.

a) isolement du mono ester de l'acide (1R,3S) cis

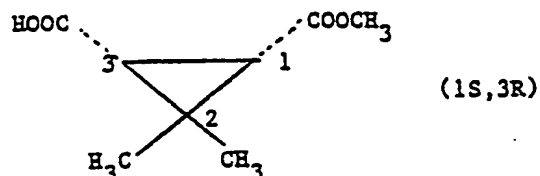
10



On met en solution dans 100 cm³ d'acétone, 5,26 g de mono ester méthylique de l'acide (1RS,3SR) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique, ajoute 3,7 g de d (+) α -méthyl benzylamine puis maintient au repos à température ambiante pendant 4 jours et filtre les cristaux formés. On évapore à sec le filtrat et le reprend à l'acétone. On laisse au repos pendant 24 heures et filtre les cristaux formés que l'on joint à ceux précédemment obtenus. Le filtrat A est conservé.

On dissout ces cristaux dans l'acétone, puis après avoir initié la cristallisation, laisse au repos pendant 3 jours. On filtre les cristaux formés, les sèche et obtient 1,69 g de sel attendu.

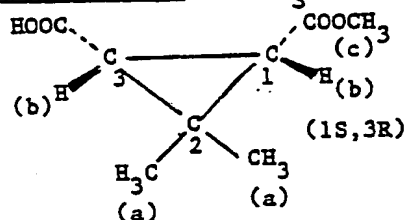
On dissout le sel dans l'eau, ajoute 1,03 g de carbonate de potassium, lave la phase aqueuse à l'éther, l'acidifie légèrement par addition d'acide chlorhydrique à 10%, extrait à l'éther, lave la phase étherée à l'eau puis à l'eau salée, la sèche et évapore le solvant. On obtient 1 g de mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique, $[\alpha]_D^{25} = +30,92^\circ$ (Ethanol), F = 54°C, qui se révèle être un mélange renfermant 94,23% de mono ester de l'acide (1R,3S) cis et 5,77% de mono ester de l'acide (1S,3R) cis.

b) isolement du mono ester de l'acide (1S,3R) cis

On évapore à sec le filtrat A obtenu précédemment, puis le traite comme décrit ci-dessus pour obtenir l'acide correspondant, qui se révèle être un mélange renfermant 57% de mono ester de l'acide (1S,3R) cis et 43% de mono ester de l'acide (1R,3S) cis.

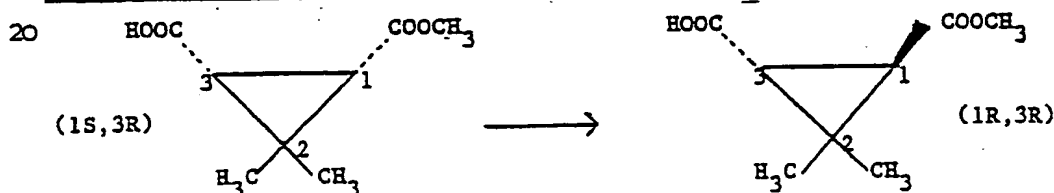
On traite cet acide (2,56 g) par 1,8 g de 1 (-) α -méthyl benzylamine puis poursuit les opérations comme décrit précédemment dans la préparation de l'acide (1R,3S) cis. On obtient finalement 0,813 g d'acide (1S,3R) cis attendu, $[\alpha]_D^{25} = -29,3^\circ$ (Ethanol) $F=53^\circ\text{C}$, qui se révèle être un mélange renfermant 92% de mono ester de l'acide (1S,3R) cis et 8% de mono ester de l'acide

(1R,3S) cis.
15 Spectre RMN (CDCl_3)



ΔH_a = singulet à 1,28 ppm
singulet à 1,40 ppm
 ΔH_b = singulet à 1,96 ppm
 ΔH_c = singulet à 3,70 ppm

Exemple 2 : Isomérisation du mono ester méthylique de l'acide (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique en l'ester d'acide (1S,3R) trans correspondant.

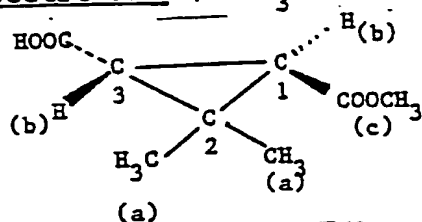


On mélange sous gaz inerte 0,516 g de mono ester méthylique de l'acide (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique et 3 cm³ d'une solution 5M de méthylate de sodium dans le méthanol. On porte au reflux pendant 75 minutes, laisse revenir à température ambiante puis ajoute de l'acide chlorhydri-

que à 10% (pH2). On extrait à l'éther, lave la phase étherée à l'eau puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, sèche et évapore le solvant. On obtient 0,36 g de mono ester méthylique de l'acide (1R,3R) trans attendu.

$$5 \quad [\alpha]_D^{25} = -51,65^\circ \text{ (Ethanol)}$$

Spectre RMN (CDCl₃)



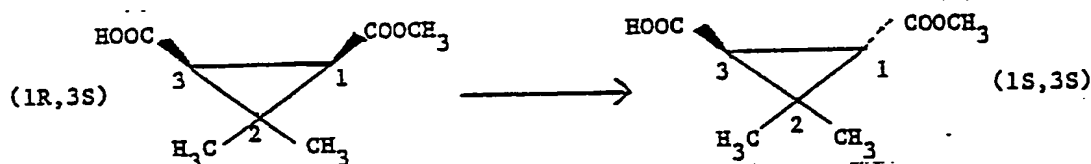
(1R,3R)

$\Delta H_{(a)}$ = singulet à 1,28 ppm
singulet à 1,31 ppm

$\Delta H_{(b)}$ = singulet à 2,23 ppm

$\Delta H_{(c)}$ = singulet à 3,70 ppm

Exemple 3 : Isomérisation du mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique en 10 l'ester d'acide (1S,3S) trans correspondant.



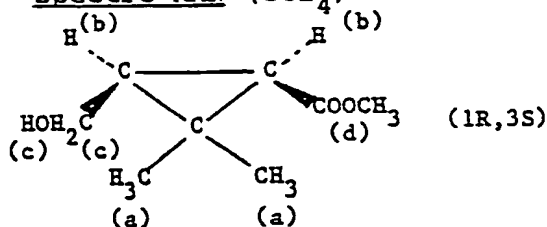
On opère de manière analogue à celle décrite à l'exemple 2 au départ du mono ester de l'acide (1R,3S) cis et obtient le mono ester de l'acide (1S,3S) trans attendu.

$$15 \quad [\alpha]_D^{25} = +51,66^\circ \text{ (Ethanol)}$$

Exemple 4 : Application du mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique à la préparation de l'ester méthylique de l'acide chrysanthémique correspondant.

20 Stade A : Ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis 2,2-diméthyl 3-hydroxyméthyl cyclopropane-1-carboxylique.

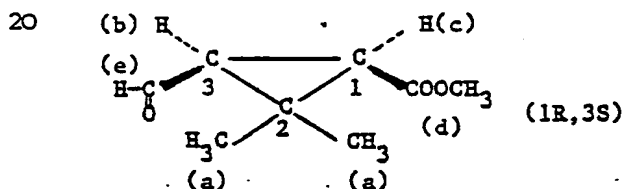
On dissout 0,8 g de mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique dans 20 cm³ d'éther puis ajoute lentement sous atmosphère inerte 25 0,348 g de diborane dans le diméthyl sulfure ($5,05 \times 10^{-3}$ mole). On porte au reflux pendant une heure puis laisse revenir à température ambiante, ajoute 2 cm³ de méthanol puis 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 10%. On extrait à l'éther, lave la phase étherée à l'eau, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et sèche. On évapore le solvant et purifie le résidu sur silice (éluant : éther (RF = 0,7)). On obtient 0,57 g de produit attendu. $[\alpha]_D^{25} = -73,76^\circ$ (Ethanol)

Spectre IRAbsorption de 3050 à 3700 cm^{-1} (OH)Spectre RMN (CCl_4)

ΔH_a = singulet à 1,16 ppm
 ΔH_b = multiplet de 1,24 à 1,56 ppm
 ΔH_c = massif à 3,20 ppm
 ΔH_d = singulet à 3,57 ppm
 ΔH_e = doublet centré sur 3,78 ppm
 (J = 7 Hz)

5 Stade B : Ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis 2,2-diméthyl-3-formyl cyclopropane-1-carboxylique.

On met en suspension 1,105 g de complexe anhydride chromique-chlorhydrate de pyridine ($5,18 \times 10^{-3}$ mole) dans 7 cm³ de chlorure de méthylène puis ajoute 0,54 g de produit préparé au
 10 stade A en solution dans 7 cm³ de chlorure de méthylène et maintient sous agitation pendant 3 heures. On ajoute ensuite 7 cm³ d'éther, maintient sous agitation pendant 2 heures, filtre, lave plusieurs fois le produit filtré à l'éther, récupère le filtrat, évapore le solvant et purifie le résidu sur silice
 15 (éluant : éther-pentane 8/2 ($R_f=0,85$)). On obtient 0,48 g de produit attendu. $[\alpha]_D^{25} = -82,15^\circ$ (Acétone).

Spectre IR :Absorption à 1730 cm^{-1} (C=O ester) et 1700 cm^{-1} (C=O aldéhyde)Spectre RMN (CCl_4)

ΔH_a = singulet à 1,24 ppm
 singulet à 1,49 ppm
 ΔH_b = doublet centré sur 1,7 ppm
 J b,c = 8 Hz J b,e = 6 Hz
 ΔH_c = doublet centré sur 2,01 ppm
 J = 8 Hz
 ΔH_d = singulet à 3,65 ppm
 ΔH_e = doublet centré sur 9,58 ppm
 J = 6 Hz

Stade C : (1R,3S) cis chrysanthémate de méthyle

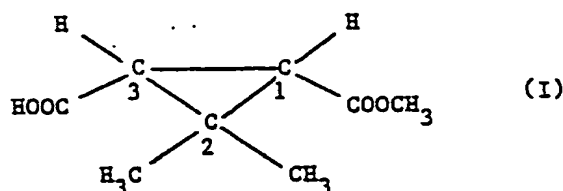
On met en suspension, sous atmosphère inerte, 1,08 g d'iodure d'isopropyl triphényl phosphonium dans 10 cm³ de tétrahydrofurane. On ajoute 1,5 cm³ d'une solution 1,6N de butyl lithium dans l'hexane. On agite pendant 10 minutes puis ajoute
 25 0,34 g de produit préparé au Stade B. On agite pendant 30 minutes, ajoute de l'eau, extrait à l'éther, lave la phase étherée.

0050074 .

à l'eau, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et la sèche. On évapore le solvant et purifie le résidu sur silice (éluant éther-pentane 1/9 . Rf = 0,75). On obtient 0,19 g de produit attendu. $\alpha_D^{25} = +57,848$ (Acétone).

Revendications :

1. - Les composés répondant à la formule I :



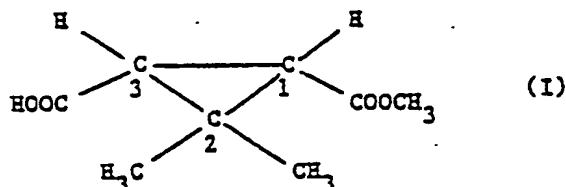
de configuration cis ou trans, sous leurs formes optiquement actives.

- 5 2. - Les mono esters méthyliques des acides (1R,3S) et (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxyliques.
3. - Les mono esters méthyliques des acides (1R,3R) et (1S,3S) trans 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxyliques.
4. - Procédé de préparation des composés de formule I tels que
 - 10 définis à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on salifie le mono ester méthylique de l'acide (1RS,3SR) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique par la (d) ou la (l)α-méthyl benzylamine, isole le sel cristallisé formé, le solubilise dans l'eau, traite par une base minérale puis par un acide et
 - 15 isole, selon que l'on a utilisé la (d) ou la (l) α-méthyl benzylamine, respectivement le mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis ou de l'acide (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique, puis, le cas échéant, l'isomérise par action d'une base forte, pour obtenir respectivement le mono
 - 20 ester méthylique de l'acide (1S,3S) trans ou de l'acide (1R,3R) trans 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que
 - la salification est effectuée au sein de l'acétone;
 - la cristallisation du sel dans l'acétone est effectuée en
 - 25 deux étapes successives;
 - la base minérale est le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, la soude diluée ou la potasse diluée;
 - la base forte est un alcoolate alcalin, tel que le méthylate de sodium ou le terbutylate de potassium ou un hydruure alcalin et
 - 30 l'on opère au sein d'un alcool ou d'un éther.
6. - A titre de produits intermédiaires nouveaux, nécessaires dans l'exécution du procédé selon la revendication 4 ou 5, les sels de d et l α-méthyl benzylamine des mono esters méthyliques

des acides (1R,3S) cis et (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxyliques.

Revendications :

1.- Procédé de préparation des composés répondant à la formule (I) :



de configuration cis ou trans, sous leurs formes optiquement
 5 actives, caractérisé en ce que l'on salifie le mono ester méthyl-
 lique de l'acide (1RS,3SR)cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-di-
 carboxylique par la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, isole
 le sel cristallisé formé, le solubilise dans l'eau, traite par
 une base minérale puis par un acide et isole, selon que l'on a
 10 utilisé la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, respectivement
 le mono ester méthylique de l'acide (1R,3S)cis ou de l'acide
 (1S,3R)cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique, puis
 le cas échéant, l'isomérise par action d'une base forte, pour
 obtenir respectivement le mono ester méthylique de l'acide (1S,3S)
 15 trans ou de l'acide (1R,3R)trans 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-
 dicarboxylique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
 - la salification est effectuée au sein de l'acétone;
 - la cristallisation du sel dans l'acétone est effectuée en
 20 deux étapes successives;
 - la base minérale est le carbonate de potassium, le carbonate
 de sodium, la soude diluée ou la potasse diluée;
 - la base forte est un alcoolate alcalin, tel que le méthylate
 de sodium, l'éthylate de sodium ou le terbutylate de potassium,
 25 et l'on opère au sein d'un alcool.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
 base forte est un alcoolate alcalin, tel que le méthylate ou
 l'éthylate de sodium ou le terbutylate de potassium ou un
 hydrure alcalin et l'on opère au sein d'un alcool ou d'un éther.
 30 4.- Procédé selon la revendication 1, pour préparer les mono
 esters méthyliques des acides (1R,3S) et (1S,3R)cis 2,2-dimé-
 thyl cyclopropane 1,3-dicarboxyliques, caractérisé en que l'on sali-
 fie le mono ester méthylique de l'acide (1RS,3SR) cis 2,2-dimé-
 thyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique par la (d) ou la (l) α -mé-
 35 thyl benzylamine, isole le sel cristallisé formé, le solubilise

dans l'eau, traite par une base minérale puis par un acide et isole, selon que l'on a utilisé la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, respectivement le mono ester méthylique de l'acide (1R,3S) cis ou de l'acide (1S,3R) cis 2,2-diméthyl cyclopropane

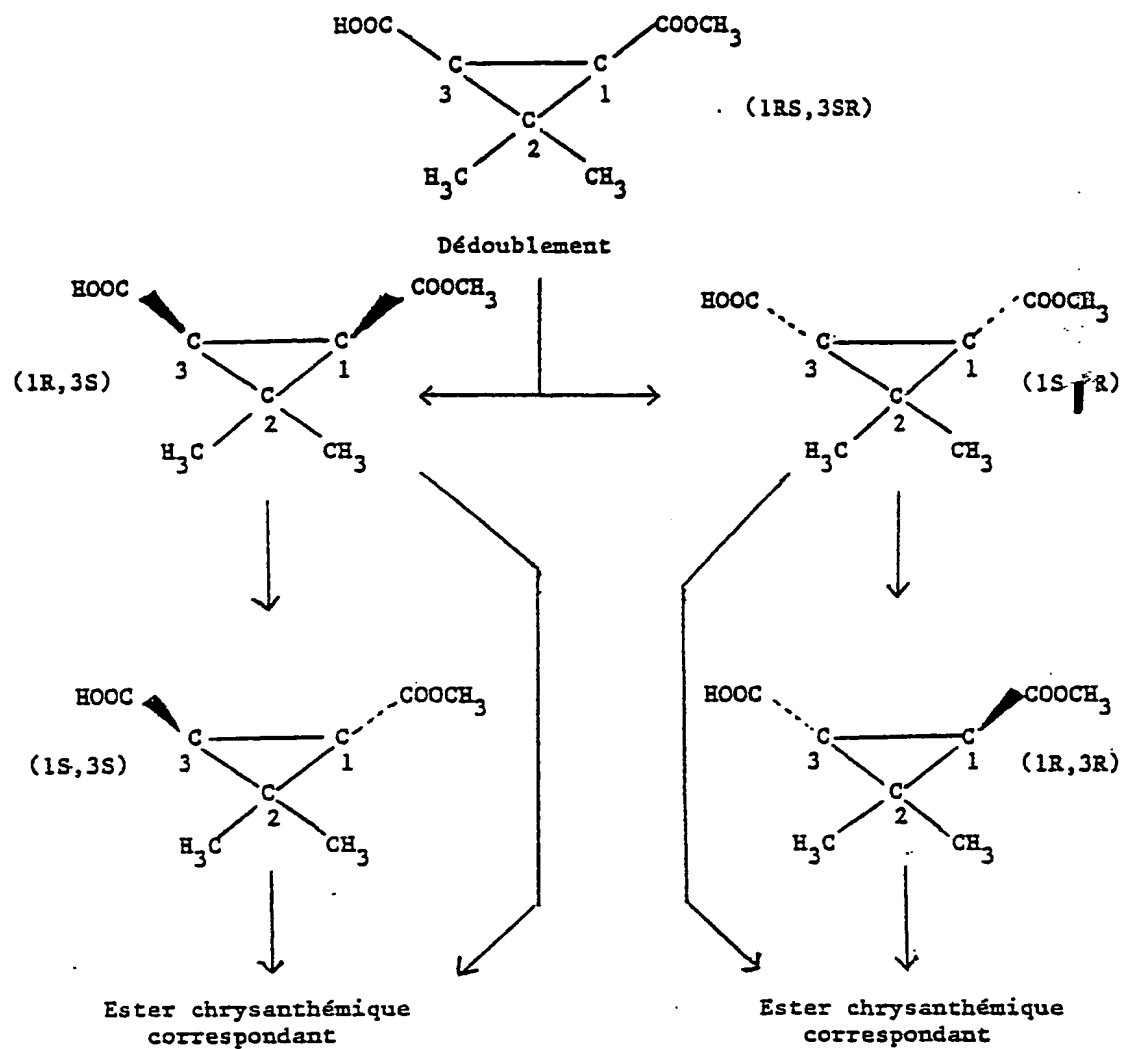
5 1,3-dicarboxylique.

5.- Procédé selon la revendication 1, pour préparer les mono esters méthyliques des acides (1R,3R) et (1S,3S)trans 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxyliques, caractérisé en ce que l'on salifie le mono ester méthylique de l'acide (1RS,3SR) cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique par la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, isole le sel cristallisé formé, le solubilise dans l'eau, traite par une base minérale puis par un acide et isole, selon que l'on a utilisé la (d) ou la (l) α -méthyl benzylamine, respectivement le mono ester méthylique de l'acide (1R,3S)cis ou de l'acide (1S,3R)cis 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique, puis l'isomérise par action d'une base forte, pour obtenir respectivement le mono ester méthylique de l'acide (1S,3S)trans ou de l'acide (1R,3R)trans 2,2-diméthyl cyclopropane 1,3-dicarboxylique.

10

15

PLANCHE UNIQUE



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.